

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 6 月 12 日 (12.06.2003)

PCT

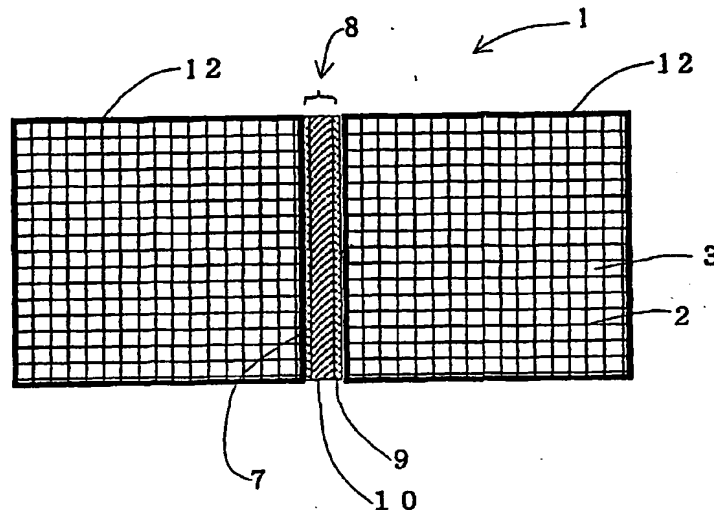
(10) 国際公開番号  
WO 03/048072 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 37/00, B01J 35/04, B01D 53/86, 39/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12696
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 4 日 (04.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-372907 2001 年 12 月 6 日 (06.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤田 純 (FUJITA, Jun) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE BODY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: ハニカム構造体及びその製造方法



(57) Abstract: A honeycomb structure body (1) in which a plurality of honeycomb segments (12) are integrated through connection layers (8), the honeycomb segments each having a large number of axially penetrating circulation holes (3) divided by porous separation walls (2). The honeycomb structure body is characterized in that each connection layer (8) includes one or more bonding layers (10) and one or more foundation layers (9) interposed between the honeycomb segment (12) and the bonding layer (10). A method for manufacturing the honeycomb structure body (1) is characterized in that the steps of bonding the honeycomb segments (12) include a step of applying at least one layer of a foundation agent on the honeycomb segments (12), a step of applying at least one layer of a bonding agent, and a step of bonding and integrating the honeycomb segments. Provided are the honeycomb structure body having high bonding strength and less likely to have failure such as cracks in bonded portions, and the method for manufacturing the honeycomb structure body.

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

多孔質の隔壁2により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔3を有する複数のハニカムセグメント12が接合層8を介して一体化されてなるハニカム構造体1である。接合層8が1層以上の接着層10と、ハニカムセグメント12と接着層10の間に介在する1層以上の下地層9とを含むことを特徴とするハニカム構造体である。ハニカム構造体1の製造方法であって、ハニカムセグメント12を接合する工程が、ハニカムセグメント12上に少なくとも1層の下地剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着剤を施与する工程とハニカムセグメントを接着一体化する工程とを含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法である。接着強度が強く、接着部のクラックなどの不良の発生しにくいハニカム構造体及びその製造方法である。

## 明 細 書

## ハニカム構造体及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、内燃機関、ボイラー、化学反応機器及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体又は排ガス中の微粒子捕集フィルター等に用いられるハニカム構造体及びその製造方法に関し、特に接着部のクラックなどの不良の発生にくいハニカム構造体及びその製造方法に関する。

## 背景技術

内燃機関、ボイラー、化学反応機器及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体又は排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子の捕集フィルター等にハニカム構造体が用いられている。

この様な目的で使用されるハニカム構造体は、排気ガスの急激な温度変化や局所的な発熱によってハニカム構造内の温度分布が不均一となり、構造体にクラックを生ずる等の問題があった。特にディーゼルエンジンの排気中の粒子状物質を捕集するフィルター（以下DPFという）として用いられる場合には、たまったカーボン微粒子を燃焼させて除去し再生することが必要であり、この際に局所的な高温化が避けられないため、大きな熱応力が発生しやすく、クラックが発生しやすかった。

このため、ハニカム構造体を複数に分割したセグメントを接合材により接合する方法が提案された。例えば、米国特許第4335783号公報には、多数のハニカム体を不連続な接合材で接合するハニカム構造体の製造方法が開示されている。また、特公昭61-51240号公報には、セラミック材料よりなるハニカム構造のマトリックスセグメントを押出し成形し、焼成後その外周部を加工して平滑にした後、その接合部に焼成後の鉤物組成がマトリックスセグメントと実質的に同じで、かつ熱膨張率の差が800℃において0.1%以下となるセラミック接合材を塗布し、焼成する耐熱衝撃性回転蓄熱式が提案されている。また、1986年のSAE論文860008には、コージェライトのハニカムセグメント

を同じくコーゼライトセメントで接合したセラミックハニカム構造体が開示されている。

しかしながら、この様なハニカム構造体は、ハニカムセグメントと接合層間の接着力がいまだに充分ではなく、また、接合層とハニカムセグメントの熱膨張率の差や乾燥収縮差等により、界面から剥離が生じたりヒビが入るなどの接着欠陥となっていた。この様な問題を解決するために、特開平 8-28246 号公報には、ハニカムセラミック部材を少なくとも三次元的に交錯する無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子からなる弾性質シール材で接着したセラミックハニカム構造体が開示されているが、扱いにくい有機系バインダーの使用は乾燥時間の長期化、材料組成の均一化が難しく、使用材料の増加等により、生産性低下につながっている。そのため、有機系バインダーを含まなくても、接着欠陥が少なく、高い接着強度を有するハニカム構造体が望まれている。

#### 発明の開示

本発明は、この様な事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、接着強度が強く、接着部のクラックなどの不良の発生しにくいハニカム構造体及びその製造方法を提供することである。

本発明は、多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントが接合層を介して一体化されてなるハニカム構造体であって、前記接合層が 1 層以上の接着層と、前記ハニカムセグメントと前記接着層の間に介在する 1 層以上の下地層とを含むことを特徴とするハニカム構造体を提供するものである。

本発明において、接合層が、ハニカムセグメントの側壁上に直接形成されている下地層を含むことが好ましく、下地層の一部が、ハニカムセグメントの気孔内に侵入している構造であることが更に好ましい。また、下地層の熱膨張係数を  $U_t$ 、ハニカムセグメントの熱膨張係数を  $H_t$ 、接着層の熱膨張係数を  $A_t$  とした場合に、 $H_t \leq U_t \leq A_t$  又は  $H_t \geq U_t \geq A_t$  の関係であることが好ましい。更に、接着層を構成する少なくとも 1 つの成分 X の含有率を  $A_x$ 、ハニカムセグメントに含まれる成分 X の含有率を  $H_x$ 、下地層に含まれる成分 X の含有率を  $U$

xとした場合に、 $H_x \leq U_x \leq A_x$ 又は $H_x \geq U_x \geq A_x$ の関係であることが好ましく、接着層及び下地層が接着剤及び下地剤から各々形成され、前記接着剤の粘度に対して前記下地剤の粘度が低いことが好ましい。

本発明は、更に、多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカムセグメントを製造する工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する工程とを含むハニカム構造体の製造方法であって、前記ハニカムセグメントを接合する工程が、ハニカムセグメント上に少なくとも1層の下地剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着剤を施与する工程と、ハニカムセグメントを接着一体化する工程とを含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。

本発明において、接着剤の粘度に対して、下地剤の粘度が低いことが好ましく、下地剤及び接着剤がともに固形成分と液状成分を含み、接着剤中の固形成分を構成する少なくとも1つの成分Yの含有率を $A_y$ 、ハニカムセグメントに含まれる成分Yの含有率を $H_y$ 、下地剤中の固形成分に含まれる成分Yの含有率を $U_y$ とした場合に、 $H_y \leq U_y \leq A_y$ 又は $H_y \geq U_y \geq A_y$ の関係であることが好ましい。

本発明は、また、多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する工程を含むハニカム構造体の製造方法であって、前記ハニカムセグメントを接合する工程が、ハニカムセグメント上に少なくとも1層の下地剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着剤を施与する工程と、ハニカムセグメントを接着一体化する工程とを含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。

#### 図面の簡単な説明

図1(a)～(c)は、本発明に係るハニカム構造体の一形態を示す模式図であり、図1(a)はハニカムセグメントの模式的な斜視図、図1(b)はハニカム構造体の模式的な斜視図、図1(c)はハニカム構造体の模式的な平面図である。

図2は、本発明に係るハニカム構造体の他の形態を示す模式的な平面図である。

図3は、本発明に係るハニカムセグメントの更に他の一形態を示す模式的な平面図である。

図4は、下地層がハニカムセグメントの気孔内部に侵入している状態を示す電子顕微鏡写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、図面にしたがって、本発明のハニカム構造体及びその製造方法の内容を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、以下において断面とは、特に断りのない限り流通孔の長手方向（X軸方向）に対する垂直の断面を意味する。

本発明のハニカム構造体1は、例えば図1（a）、（b）及び（c）に示すように、多孔質の隔壁2により仕切られたX軸方向に貫通する多数の流通孔3を有するハニカム構造からなる複数のハニカムセグメント12が接合層8を介して一体化されてなるものである。

本発明の重要な特徴は、接合層8が、例えば図2に示すように、1層以上の接着層10と、ハニカムセグメント12と接着層10の間に介在する1層以上の下地層9とを含むことである。この様な構成とすることにより、下地層がハニカムセグメントと接着層とを強固に接着しハニカムセグメント間のより強力な接着が可能となるとともに、ハニカムセグメント12と接合層8との界面における応力の発生を抑制することができる。

この場合において、下地層9は、ハニカムセグメントの側壁7上に直接形成されていることが好ましく、更に接合される2つのハニカムセグメントの側壁7の両方に形成されていることが好ましい。ここで、ハニカムセグメントの側壁7は多孔質であるため、この気孔中に下地層の一部が侵入している構造とすると、いわゆるアンカー効果によりハニカムセグメントと下地層の接着が更に強固となり好ましい。

本発明のハニカム構造体は、図3に示すように、ハニカムセグメント12と接着層10の間に2以上の下地層9a、9bが介在することも好ましい。この場合は、ハニカムセグメント上に直接形成されている下地層9aの一部がハニカムセ

グメントの気孔中に侵入している構造であることが好ましい。

この様に、ハニカムセグメントの側壁 7 の気孔中に下地層の一部が侵入した構成とするためには、例えば下地層の原料である下地剤の粘度を低くすることが好適である。粘度を低くすることにより、下地層となる固形成分が側壁 7 の気孔中に容易に侵入しやすくなる。一般に、接合層はある程度の厚さを必要とし、またハンドリングを容易にするため、接合層を形成するための接合剤は、比較的高粘度のものが用いられるが、上記のように、下地層 9 がハニカムセグメント 12 と接着層 10 の間に介在する構成とし、下地剤を低粘度のものとして薄く施与し、その上に粘度の高い接着剤を施与することにより、充分な厚さの接合層と、地層のアンカー効果による接着力の向上を同時に図ることができる。具体的には、当該接着剤の粘度としては 150～800 P（ポアズ）が好ましく、200～600 P がより好ましく、更には 250～500 P が最も好ましい。また当該下地剤の粘度としては 0.01～150 P が好ましく、0.02～50 P がより好ましく、更には 0.05～10 P が最も好ましい。図 3 に示すように、ハニカムセグメント 12 と接着層 10 の間に複数の下地層 9a、9b が介在している場合、ハニカムセグメントの側壁 7 上に直接形成されている下地層 9a を形成する下地剤の粘度が接着層 10 を形成する接着剤の粘度よりも低いことが好ましいが、下地層 9a を形成する下地剤の粘度、下地層 9b を形成する下地剤の粘度、接着層 10 を形成する接着剤の粘度の順に、順次粘度が高くなることが更に好ましい。

また、下地層の熱膨張係数を  $U_t$ 、ハニカムセグメントの熱膨張係数を  $H_t$ 、接着層の熱膨張係数を  $A_t$  とした場合に、 $H_t \leq U_t \leq A_t$  又は  $H_t \geq U_t \geq A_t$  の関係であることが好ましく、 $H_t \geq U_t \geq A_t$  の関係であることがより好ましい。特に  $H_t < U_t < A_t$  又は  $H_t > U_t > A_t$  の関係、特に好ましくは  $H_t > U_t > A_t$  の関係とすることにより、下地層 9 がハニカムセグメント 12 と接着層 10 の熱膨張係数の差を緩衝する働きをし、接合層とハニカムセグメントの界面の熱応力の発生を抑制することができる。図 3 に示すように、ハニカムセグメント 12 と接着層 10 の間に複数の下地層 9a、9b が介在している場合、これらの熱膨張係数を各々  $U_{at}$ 、 $U_{bt}$  とすると、 $U_{at}$  又は  $U_{bt}$  の何れかが  $H_t \sim A_t$  の範囲内にあることが好ましいが、 $H_t \leq U_{at} \leq U_{bt} \leq A_t$  又は

$H_t \geq U_a \geq U_b \geq A_t$  の関係であることが更に好ましい。

下地層 9 及び接着層 10 は、セラミックスを主成分とすることが好ましく、シリカゾル又はアルミナゾル等のコロイダルゾルの 1 種又は 2 種以上、炭化珪素、窒化珪素、コージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、燐酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組合せよりなる群から選ばれるセラミックス、Fe-Cr-Al 系金属、ニッケル系金属又は金属 Si と SiC 等の無機粉体の 1 種又は 2 種以上、シリカ、ムライト、アルミナ、シリカーアルミナ等のセラミックファイバー等の無機繊維の 1 種又は 2 種以上、無機バインダー等を含む原料から乾燥、加熱、焼成等により形成されることが好ましく、原料には更に、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニールアルコール、ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース等の有機バインダー等を含んでもよい。コロイダルゾルは、接着力を付与するために好適であり、無機粉体は、ハニカムセグメントとの親和性を向上させるために好適であり、ハニカムセグメントの主成分と同一の無機粉体が好ましい。また、無機繊維は、接合層に靱性を好適に付与する補強材として好適である。

本発明において、下地層や接着層を構成する成分とは、例えば原料下地剤や接着剤に含まれる無機粉体、無機繊維、コロイダルゾルなどの化学組成や結晶構造、形態が異なる原料成分から各々形成される成分であり、例えば接着層に 2 種類以上の無機粉体から形成された成分が含まれていれば、その少なくとも 1 種類の成分を意味する。例えばこの成分を X とすると X の含有率  $A_x$  と、ハニカムセグメント中の成分 X の含有率  $H_x$  と、下地層中の成分 X の含有率  $U_x$  との関係が  $H_x \leq U_x \leq A_x$  又は  $H_x \geq U_x \geq A_x$  の関係であることが好ましい。

この様な構成とすることにより、下地層及び接着層の熱膨張係数、熱伝導率等の諸特性を変えることができる。特に、 $H_x < U_x < A_x$  又は  $H_x > U_x > A_x$  の関係とすることにより、各部材間の熱膨張係数や熱伝導率等の諸特性が、傾斜的に緩やかに変化し、界面における応力集中やクラックの発生を抑制することができるために好ましい。ここで、各含有率は、各部材全体に対する質量％で表される値である。下地層及び／又は接着層の原料、即ち下地剤及び／又は接着剤を構成する成分の含有率を変えることにより、下地層及び接着層を構成する成分の



含有率を変えることができ、上記のような構成とすることができる。

具体的には、例えば、ハニカムセグメントが金属Si、炭化珪素からなり、下地層と接着層の無機粉体として無機繊維、炭化珪素を用いた場合、無機繊維、炭化珪素の熱膨張係数は小さいため、金属Si等の他の成分が含まれると熱膨張係数はハニカムセグメントの方が大きくなる。一方、接合層には良好な接着力や靱性を付与するため、コロイダルゾルや無機繊維などの成分を含むことが好ましい。この場合に、例えば下地層の無機繊維Fの含有率を $U_f$ とし、接着層の無機繊維Fの含有率を $A_f$ としハニカムセグメントの無機繊維Fの含有率を $H_f$ として、ハニカムセグメントが無機繊維Fを含まない場合、 $U_f$ を $A_f$ よりも小さくすることにより、各部材の無機繊維Fの含有率は、 $A_f > U_f > H_f = 0$ となり、各部材間の熱膨張係数を、 $A_t < U_t < H_t$ とすることができ、界面での熱応力を分散させ大きな応力の発生を抑制することができる。

図3に示すように、ハニカムセグメント12と接着層10の間に複数の下地層9a、9bが介在している場合、9a及び9bの成分Xの含有率を各々 $U_{ax}$ 、 $U_{bx}$ とすると、 $U_{ax}$ 又は $U_{bx}$ の何れかが $H_x \sim A_x$ の範囲にあればよいが、 $H_x \leq U_{ax} \leq U_{bx} \leq A_x$ 又は $H_x \geq U_{ax} \geq U_{bx} \geq A_x$ の関係であることが好ましい。

本発明において、接着層10の厚さに特に制限はないが、厚すぎるとハニカム構造体の排気ガス通過時の圧力損失が大きくなりすぎ、薄すぎると接着剤が本来の接着機能を有しなくなる場合があり好ましくない。接着層10の好ましい厚さの範囲は、0.1～3.0mmである。また、下地層9の厚さにも特に制限はないが、厚すぎるとクラックの発生が起こりやすく、薄すぎるといわゆるアンカー効果が得られなくなり好ましくない。下地層9の好ましい厚さの範囲は、10～500μmである。

本発明において、ハニカムセグメント12は強度、耐熱性等の観点から、主成分が、炭化珪素、窒化珪素、コーージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組合せからなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属又は金属SiとSiCとからなることが好ましい。ここで、主

成分とは成分の80質量%以上を占め、主結晶相となるものを意味する。

また、本発明において、ハニカムセグメント12が金属SiとSiCからなる場合、 $Si / (Si + SiC)$ で規定されるSi含有量が5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることが更に好ましい。5質量%未満ではSi添加の効果が得られにくく、50質量%を超えるとSiCの特徴である耐熱性、高熱伝導性の効果が得られにくいからである。この場合に、接着剤9も金属SiかSiCの一方若しくは両方からなるものを含むことが好ましい。

本発明において、ハニカムセグメント12のセル密度（単位断面面積当たりの流通孔3の数）は、特に制限はないが、セル密度が小さすぎると、幾何学的表面積が不足し、大きすぎると圧力損失が大きくなりすぎ好ましくない。セル密度は、 $0.9 \sim 310$ セル/cm<sup>2</sup>（ $6 \sim 2000$ セル/平方インチ）であることが好ましい。また、流通孔3の断面形状（セル形状）は、特に制限はなく、三角形、四角形及び六角形等の多角形状、円形、楕円形状、コルゲート形状などのあらゆる形状をとることができるが、製作上の観点から、三角形、四角形及び六角形のうちのいずれかであることが好ましい。また、隔壁2の厚さにも特に制限はないが、隔壁の厚さが薄すぎるとハニカムセグメントとしての強度が不足し、厚すぎると圧力損失が大きくなりすぎ好ましくない。隔壁2の厚さは $50 \sim 2000 \mu m$ の範囲であることが好ましい。

また、ハニカムセグメント12の形状に特に制限はなくあらゆる形状をとることができるが、例えば図3に示すような四角柱状を基本形状として、これを図1（a）、（b）に示すように接着一体化させ、ハニカム構造体1の最外周面を構成するハニカムセグメントの形状をハニカム構造体1の外周形状に合わせることを好ましい。また、各ハニカムセグメント12を扇形状の断面形状とすることもできる。

本発明のハニカム構造体1の断面形状に特に制限はなく、図1（a）、（b）に示す円形のほか、楕円形、長円形等、図2に示す四角形のほか、三角形、五角形等の多角形、及び無定形状等あらゆる形状をとることができる。本発明のハニカム構造体を触媒担体として、内燃機関、ボイラー、化学反応機器、燃料電池用改質器等に用いる場合、ハニカム構造体が触媒能を有する金属を担持しているこ

とも好ましい。触媒能を有する金属の代表的なものとしてはPt、Pd、Rh等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種をハニカム構造体が担持していることが好ましい。

一方、本発明のハニカム構造体をDPFのような、排気ガス中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルターとして用いる場合、ハニカム構造体の流通孔3の開口部が交互に目封止されていることが好ましい。流通孔3の開口部が交互に目封止されていることにより、ハニカム構造体の一端面より粒子状物質を含んだ排気ガスを通すと、排気ガスは当該端面側の開口部が目封止されていない流通孔3よりハニカム構造体1の内部に流入し、濾過能を有する多孔質の隔壁2を通過し、他の端面側の開口部が目封止されていない流通孔3より排出される。この隔壁を通過する際に粒子状物質が隔壁に捕捉される。なお、捕捉された粒子状物質が隔壁上に堆積してくると、圧力損失が急激に上昇し、エンジンに負荷がかかり、燃費、ドライバビリティが低下するので、定期的にヒーター等の加熱手段により、粒子状物質を燃焼除去し、フィルター機能を再生させるようにする。この燃焼再生時、燃焼を促進させるため、ハニカム構造体が上述のような触媒能を有する金属を担持していてもよい。

つぎに、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。

本発明のハニカム構造体の製造方法において、まず、ハニカムセグメント12を製造する。ハニカムセグメント12の製造工程に特に制限はなく、一般的にハニカム構造を有するものを製造する方法を用いることができるが、例えばつぎのような工程で製造することができる。

原料として、例えば炭化珪素、窒化珪素、コーージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、リン酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組合せからなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属又は金属SiとSiC等を用い、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース等のバインダー、界面活性剤及び水等を添加して、可塑性の坯土を作製する。

この坯土を、例えば押出成形し、隔壁2により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔3を有する形状のハニカム成形体を成形する。

これを、例えばマイクロ波及び熱風などで乾燥した後、焼成することにより、図3に示すようなハニカムセグメント12を製造することができる。ここで製造するハニカムセグメント12は、上述のハニカム構造体の発明の説明において述べた好ましい形状とすることができる。

本発明において、ハニカムセグメント12を製造した後、これらのハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する。なお、すでに製造されたハニカムセグメントを購入等することにより用意して、以下の工程によりハニカム構造体を製造しても良い。

この工程は、例えば図2に示す2つのハニカムセグメント12における接合すべき側壁7の少なくとも一方、好ましくは両方に下地剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着剤を施与する工程とハニカムセグメントを接着一体化する工程とを含む。

下地剤は、固形成分と液状成分とを含むことが好ましく、更にスラリー状であることが好ましい。接着剤の固形成分とは、最終的に形成された接着層に残存する成分を意味し、接着層を形成する過程で揮発等により除去されるものは含まないが、この過程で化学的に又は物理的に変化するものも除去されるものでなければ含まれる。下地剤の固形成分としては、好ましくはシリカゾル又はアルミナゾル等のコロイダルゾルの1種又は2種以上、炭化珪素、窒化珪素、コージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、燐酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組合せよりなる群から選ばれるセラミックス、Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属又は金属SiとSiC等の無機粉体の1種又は2種以上、シリカ、ムライト、アルミナ、シリカーアルミナ等のセラミックファイバー等の無機繊維の1種又は2種以上、無機バインダー等を含む原料から乾燥、加熱、焼成等により形成されることが好ましく、原料には更に、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニールアルコール、ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース等の有機バインダー等を含んでもよい。接着剤を施与する方法に特に制限はなく、例えば、スプレー法、ハケ・筆等による塗布、ディッピング法等により施与することができる。下地剤は、図3に示す下地層9a及び9bのように一方の側壁側に2層以上の下地層を形成するように2種類以上の下地剤を

2回以上に分けて施与してもよい。

接着剤も、固形成分と液状成分とを含むことが好ましく、更にスラリー状であることが好ましい。接着剤の固形成分としては、下地剤に好ましい成分として例示したものの中から選ばれたものを含むことが好ましい。接着剤を施与する方法に特に制限はなく、下地剤の施与と同様の方法で施与することができる。

接着剤は、下地剤を施与した後、その上に施与することが好ましい。この場合には、下地剤を施与後、乾燥・加熱・焼成等を行った後に施与してもよく、また下地剤の施与後、特に乾燥・加熱・焼成等をせずに施与してもよい。また、下地剤を側壁7の一方のみに施与する場合は、他方の側壁7に直接施与してもよく、この場合は下地剤と接着剤の施与の順番は問わない。

この工程において、下地剤の粘度が接着剤の粘度よりも低いことが好ましい。上述のように、下地剤の粘度を低くすることにより、下地剤の成分がハニカムセグメントの気孔に侵入し、最終的に製造されたハニカム構造体の接合強度が向上するからである。具体的には、当該接着剤の粘度としては150～800P（ポアズ）が好ましく、200～600Pがより好ましく、更には250～500Pが最も好ましい。また当該下地剤の粘度としては0.01～150Pが好ましく、0.02～50Pがより好ましく、更には0.05～10Pが最も好ましい。図3に示すように、一方の側壁上に下地層が2層以上形成されるように下地剤を施与する場合、側壁7上に直接形成される下地層9a用の下地剤の粘度が接着層10用の接着剤の粘度よりも低いことが好ましいが、下地層9a用の下地剤の粘度が最も低く、順次粘度を高くし、中央の接着層10用の接着剤の粘度を最も高くすることが更に好ましい。

また、下地剤中の固形成分を構成するある成分Yの含有率を $U_y$ 、接着剤中の成分Yの含有率を $A_y$ 、ハニカムセグメント中の成分Yの含有率を $H_y$ とした場合に $H_y \leq U_y \leq A_y$ 又は $H_y \geq U_y \geq A_y$ という関係にあることが好ましい。ここで、含有率 $U_y$ 及び $A_y$ は、固形成分全体に対する含有率を意味する。この様な構成とすることにより、最終的に形成されるハニカムセグメント、下地層、接着層の熱膨張係数や熱伝導率等の諸特性がこの順番で傾斜的に緩やかに変化し、界面における応力集中やクラックの発生を抑制することができる。図3に示す

ように、一方の側壁上に下地層が2層以上形成されるように下地剤を施与する場合、側壁7上に直接形成される下地層9a用の下地剤中の固形成分を構成する成分Yの含有率を $U_{ay}$ 、9b用の下地剤中の固形成分を構成する成分Yの含有率を $U_{by}$ とすると、 $U_{ay}$ 又は $U_{by}$ の何れかが、 $H_y \sim A_y$ の範囲にあることが好ましいが、 $H_y \leq U_{ay} \leq U_{by} \leq A_y$ 又は $H_y \geq U_{ay} \geq U_{by} \geq A_y$ となることが更に好ましい。

つぎに、各ハニカムセグメントを接着一体化させてハニカム構造体1を形成する。その後、接着剤の種類によっては、更に乾燥及び／又は焼成することによりより強固な接着力を得ることができる。

また、本発明により製造されたハニカム構造体1をフィルター、特にDPF等に用いる場合には、流通孔3の開口部を封止材により交互に目封止することが好ましく、更に端面を交互に千鳥模様状になるように目封止することが好ましい。封止材による目封止は、目封止をしない流通孔をマスキングし、原料をスラリー状として、ハニカムセグメントの開口端面に施与し、乾燥後焼成することにより行うことができる。この場合は、上述のハニカムセグメントの製造工程の間、即ちハニカムセグメントの成形後、焼成前に目封止すると焼成工程が1回で済むため好ましいが、焼成後に目封止してもよく、成形後であればどこで行ってもよい。用いる目封止材の材料は、前述のハニカムセグメントの好ましい原料として挙げた群の中から好適に選ぶことができるが、ハニカムセグメントに用いる原料と同じ原料を用いることが好ましい。

また、本発明において、ハニカム構造体に触媒を担持させてもよい。この方法は、当業者が通常行う方法でよく、例えば触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥、焼成することにより触媒を担持させることができる。この工程もハニカムセグメントの成形後であればどの時点で行ってもよい。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

#### (ハニカムセグメントの製造)

原料として、炭化珪素粉末80重量部と金属珪素粉末20重量部を使用し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性

剤及び水を添加して、可塑性の坏土を作製した。この坏土を押出成形し、マイクロ波及び熱風で乾燥した。つぎに、これを大気雰囲気中で加熱脱脂し焼成して、寸法が5.8 mm×5.8 mm×15.0 mm（高さ）の図1（a）に示すような四角柱状ハニカムセグメントを得た。

（下地剤及び接着剤の調製）

表1に示す成分を表1に示す配合比率で混合して接着剤及び下地剤1、2を調製し、各々の粘度をビスコテスターにより測定した。接着剤及び下地剤1、2の粘度及び固形成分の含有率を表1に示した。

（表1）

組成	接着剤 (質量部)	下地剤1 (質量部)	下地剤2 (質量部)	
SiC	65	65	65	
シリカゾル	34	34	34	
セラミックスファイバー	45	20	0	
無機系助剤	1	1	1	
水	15	70	65	
粘度(Poise)	300	0.2	0.07	
各固形成分の含有率				ハニカムセグメント
SiC	0.52	0.65	0.82	0.80
シリカゾル	0.11	0.14	0.17	0.00
セラミックスファイバー	0.36	0.20	0.00	0.00
無機系助剤	0.01	0.01	0.01	0.00

（熱膨張係数の測定）

得られた接着剤及び下地剤1、2の一部を約200℃で加熱乾燥させて、固化させ、各々の25～800℃までの熱膨張係数を測定した。同様に得られたハニカムセグメントの熱膨張係数も測定し、その結果を表2に示した。

(表 2)

構成成分	接着層	下地層1	下地層2	ハニカムセグメント
SiC	0.52	0.65	0.82	0.80
シリカゾル由来物質	0.11	0.14	0.17	0.00
セラミックスファイバー	0.36	0.20	0.00	0.00
無機系助剤	0.01	0.01	0.01	0.00
熱膨張係数(／℃)	$3 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$3.6 \times 10^{-6}$	$4.2 \times 10^{-6}$

## (電子顕微鏡観察)

上記で得られたハニカムセグメントに下地剤 2 を施与し 200℃で加熱乾燥させた後、この断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。得られた写真を図 4 として示す。図 4 より、下地剤 2 により形成された下地層 9 が、ハニカムセグメントの内部の気孔 4 に侵入していることがわかる。

## (実施例 1)

得られたハニカムセグメントを 2 つ用意し、2 つのハニカムセグメントの側壁 7 に各々下地剤 1 を塗布した。つぎに、何れか一方のハニカムセグメントの下地剤 1 の上に接着剤を塗布した。つぎに、2 つのハニカムセグメントを接着一体化させた後、約 200℃で加熱乾燥させてハニカム構造体を得た。

## (実施例 2)

まず下地剤 2 を実施例 1 の下地剤 1 と同様に塗布した後、2 つのハニカムセグメントの下地剤 2 の上に下地剤 1 を塗布した以外は、実施例 1 と同様の操作でハニカム構造体を得た。

## (比較例 1)

下地剤 1 を塗布しなかった以外は、実施例 1 と同様の操作でハニカム構造体を得た。

得られたハニカム構造体の接着部の剥がれの有無を観察した。また、得られたハニカム構造体の接合部の接合強度を 4 点曲げ試験により測定した。接合層とハニカムセグメントの界面で剥離した部分を接着なし、接合層が破壊されて剥離した部分を接着面積として、全体の接合部の面積に対する接着面積の比率を接着面積比として算出した。各々の結果を表 3 に示す。



(表 3)

	比較例1	実施例1	実施例2
接合層の構成	接着層のみ	下地層1	下地層2
		接着層	下地層1
		下地層1	接着層
			下地層1
			下地層2
接着強度(MPa)	0.2	1	2
接着面積	20%	60%	95%
接着部ハガレ	有	無	無

実施例1で得られたハニカム構造体は、熱膨張係数が、 $H_t > U_t > A_t$ という関係にあり、SiCを成分Xとすると、 $H_x > U_x > A_x$ という関係にある。また、セラミックスファイバーを成分Xとすると、 $H_x < U_x < A_x$ という関係にある。実施例2で得られたハニカム構造体は、下地層1及び下地層2の熱膨張係数を各々 $U_{t1}$ 及び $U_{t2}$ とすると、 $H_t > U_{t2} > U_{t1} > A_t$ という関係にあり、下地層1及び2中の成分Xの含有率を各々 $U_{x1}$ 及び $U_{x2}$ とし、セラミックスファイバーを成分Xとすると、 $H_x = U_{x2} < U_{x1} < A_t$ となる。

表3から明らかなように実施例1及び2で得られたハニカム構造体は接着部の剥がれもなく、比較例1で得られたハニカム構造体に比べて、高い接着強度を示し、高い接着面積比を示した。

#### 産業上の利用可能性

以上述べてきたように、本発明のハニカム構造体は、ハニカムセグメント間に1層以上の下地層と1層以上の接着層を有するため、接着強度が強く、接着部のクラックなどの不良の発生しにくいハニカム構造体となった。従って、内燃機関、ボイラー、化学反応機器及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体又は排ガス中の微粒子捕集フィルター等に好適に用いることができる。また、本発明の製造方法により、上記のような効果を有するハニカム構造体を容易に作ることができた。従って、本発明の製造方法は、上記のようなハニカムフィルタを好適に製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントが接合層を介して一体化されてなるハニカム構造体であって、前記接合層が1層以上の接着層と、前記ハニカムセグメントと前記接着層の間に介在する1層以上の下地層とを含むことを特徴とするハニカム構造体。
2. 前記接合層が、前記ハニカムセグメントの側壁上に直接形成されている下地層を含むことを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。
3. 前記下地層の一部が、ハニカムセグメントの気孔内に侵入している構造であることを特徴とする請求項2に記載のハニカム構造体。
4. 下地層の熱膨張係数を $U_t$ 、ハニカムセグメントの熱膨張係数を $H_t$ 、接着層の熱膨張係数を $A_t$ とした場合に、 $H_t \geq U_t \geq A_t$ 又は $H_t \leq U_t \leq A_t$ の関係であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のハニカム構造体。
5. 接着層を構成する少なくとも1つの成分Xの含有率を $A_x$ 、ハニカムセグメントに含まれる成分Xの含有率を $H_x$ 、下地層に含まれる成分Xの含有率を $U_x$ とした場合に、 $H_x \leq U_x \leq A_x$ 又は $H_x \geq U_x \geq A_x$ の関係であることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載のハニカム構造体。
6. 接着層及び下地層が接着剤及び下地剤から各々形成され、前記接着剤の粘度に対して前記下地剤の粘度が低いことを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載のハニカム構造体。
7. 多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカムセグメントを製造する工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する工程とを含むハニカム構造体の製造方法であって、前記ハニカムセグメントを接合する工程が、ハニカムセグメント上に少なくとも1層の下地剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着剤を施与する工程と、ハニカムセグメントを接着一体化する工程とを含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法。
8. 前記接着剤の粘度に対して、前記下地剤の粘度が低いことを特徴とする請求項7に記載のハニカム構造体の製造方法。

9. 下地剤及び接着剤がともに固形成分と液状成分を含み、接着剤中の固形成分を構成する少なくとも1つの成分Yの含有率を $A_y$ 、ハニカムセグメントに含まれる成分Yの含有率を $H_y$ 、下地剤中の固形成分に含まれる成分Yの含有率を $U_y$ とした場合に、 $H_y \leq U_y \leq A_y$ 又は $H_y \geq U_y \geq A_y$ の関係であることを特徴とする請求項7又は8に記載のハニカム構造体の製造方法。

10. 多孔質の隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する工程を含むハニカム構造体の製造方法であって、前記ハニカムセグメントを接合する工程が、ハニカムセグメント上に少なくとも1層の下地剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着剤を施与する工程と、ハニカムセグメントを接着一体化する工程とを含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

図1(a)

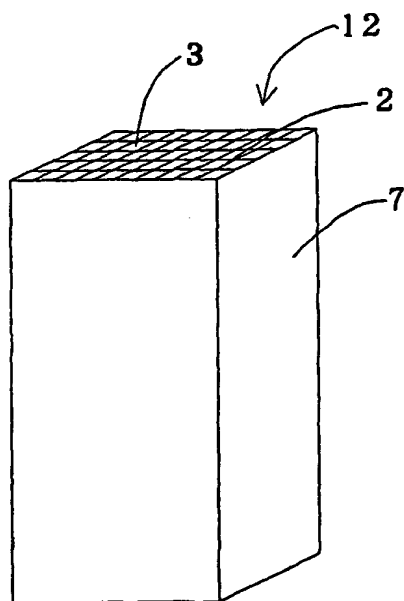


図1(b)

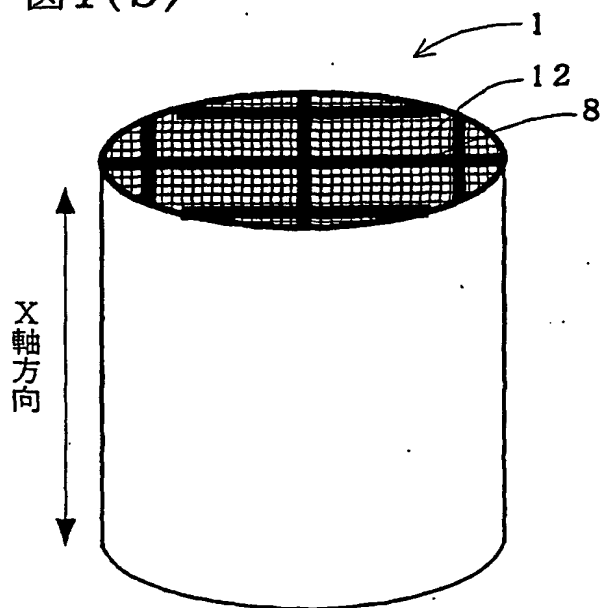
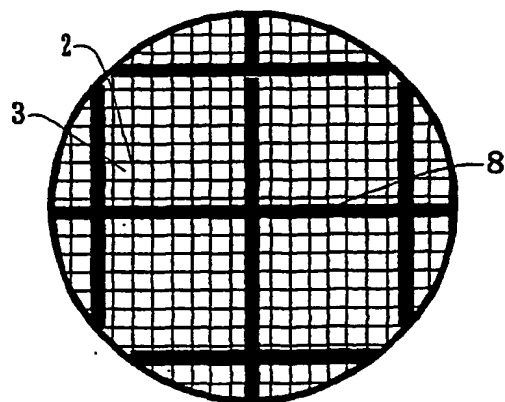


図1(c)



2/3

図2

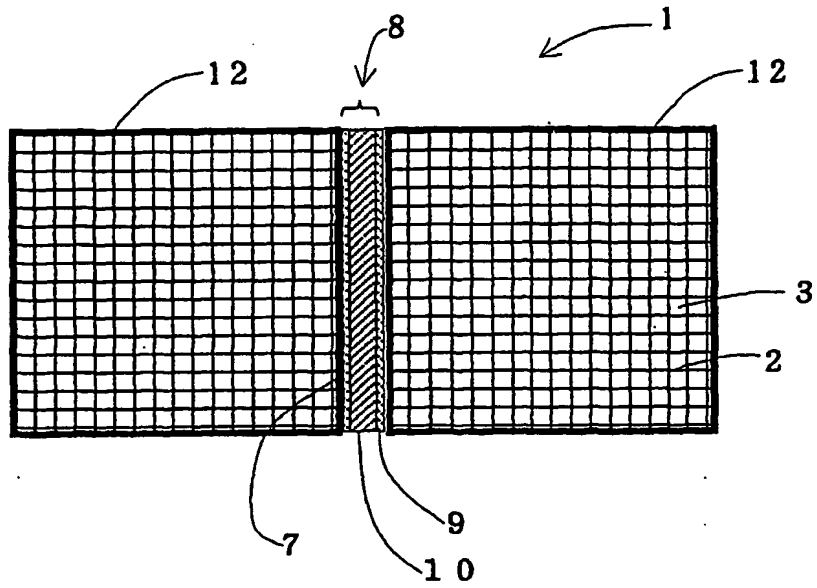
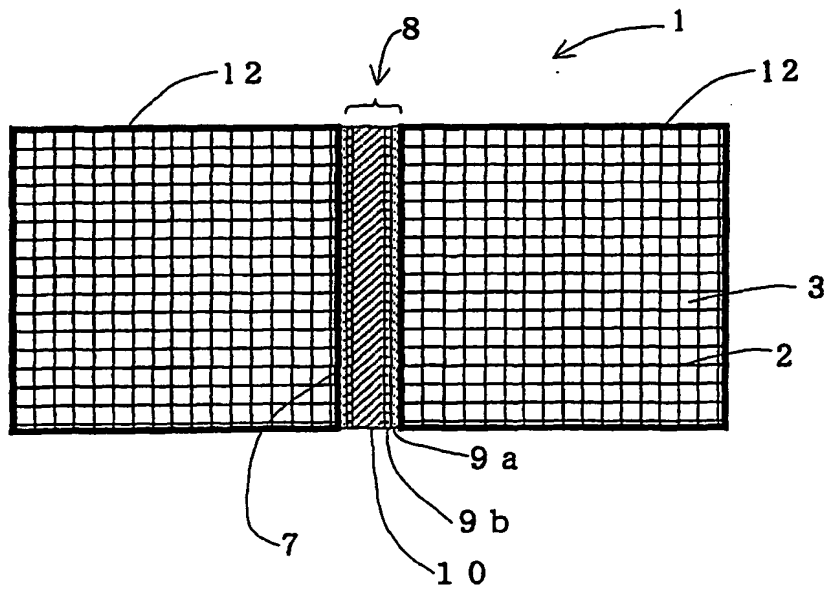


図3



3/3

図4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12696

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B37/00, B01J35/04, B01D53/86, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B37/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-007455 A (Ibiden Co., Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.00), Claims; Par. Nos. [0022], [0023]; drawings (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-096116 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Par. Nos. [0037], [0038], [0042], [0043]; drawings (Family: none)	1-10
Y	JP 61-026572 A (Nippon Soken, Inc.), 05 February, 1986 (05.02.86), Claims; page 2, lower left column; page 4, lower right column to page 5, upper left column; drawings (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 March, 2003 (17.03.03)	Date of mailing of the international search report 01 April, 2003 (01.04.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12696

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4595662 A (NGK INSULATORS, LTD.), 17 June, 1986 (17.06.86), Column 2, line 65 to column 3, lines 4, 35 to 48; column 5, lines 24 to 30; example 1 & JP 60-141667 A Example 1	1-10
Y	JP 2000-279729 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Par. Nos. [0017], [0031], [0052] (Family: none)	1-10
Y	JP 4-319435 A (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), 10 November, 1992 (10.11.92), Claims; Par. No. [0013] (Family: none)	1-10



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B37/00, B01J35/04, B01D53/86  
B01D39/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B37/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-007455 A (イビデン株式会社) 200 0.01.11 特許請求の範囲、【0022】 【0023】 及び図面 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2001-096116 A (イビデン株式会社) 200 1.04.10 【0037】 【0038】 【0042】 【0043】 及び図面 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 61-026572 A (株式会社日本自動車部品総合研究 所) 1986.02.05 特許請求の範囲、第2頁左下欄、第4 頁右下欄～第5頁左上欄及び図面 (ファミリーなし)	1-10
Y	US 4595662 A (NGK INSULATORS, LTD.) 1986.0	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.03.03

国際調査報告の発送日

01.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近野 光知



4T

9260

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	6. 17, 第2欄65行～第3欄4行、第3欄35～48行、第5欄24～30 行、実施例1の欄& JP 60-141667 A 実施例1の記 載	
Y	JP 2000-279729 A (イビデン株式会社) 200 0. 10. 10 【0017】 【0031】 【0052】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 4-319435 A (東芝タンガロイ株式会社) 199 2. 11. 10 特許請求の範囲、【0013】 (ファミリーなし)	1-10